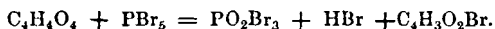


Dieser Parallelismus giebt einen neuen Beweis ab für die Analogie, welche zwischen den Aethern und den wasserfreien Säuren besteht.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Bromacetyl und über die Tribromessigsäure;

von H. Gal *).

Darstellung des Bromacetyls. — Das gewöhnlich zur Darstellung dieser Verbindung angewendete Verfahren besteht darin, Phosphorbromid auf krystallisirbare Essigsäure einwirken zu lassen. Die Reaction geht vor sich gemäß der Formel :

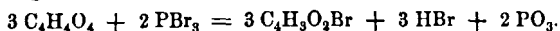


Man sieht, dafs von 5 Aeq. Brom, die an dem Vorgang Theil nehmen, nur 1 in die Zusammensetzung des darzustellenden Körpers eingeht. Ausserdem ist die Darstellung des Phosphorbromids sehr mühsam, und die Trennung des Bromacetyls vom Phosphoroxybromid nicht immer vollständig. Nach verschiedenen Versuchen, ein neues Verfahren aufzufinden, bin ich bei dem folgenden als einem, das sehr gute Resultate giebt, stehen geblieben.

Ich bringe in eine Retorte 3 Aeq. krystallisirbare Essigsäure und 2 Aeq. rothen Phosphor, und giefse dann durch eine ausgezogene Glasröhre 6 Aeq. Brom zu. Die Einwirkung ist sehr lebhaft und die Entfärbung jedes Tropfen Broms erfolgt fast augenblicklich. Es entwickelt sich Bromwasser-

*) Compt. rend. LVI, 1257.

stoffsäure, und man erhält zugleich phosphorige Säure und Bromacetyl, die sich leicht durch Destillation von einander scheiden lassen. Die Reaction läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken :



Die Hälfte des angewendeten Broms geht in die Zusammensetzung des Bromacetyls ein. Mit 240 Grm. Brom, 90 Grm. krystallisirbarer Essigsäure und 33 Grm. Phosphor habe ich 140 Grm. bei 81° siedendes Bromacetyl erhalten.

Einfach-gebromtes Bromacetyl, $\text{C}_4\text{H}_2\text{BrO}_2$, Br. — Erhitzt man 6 Grm. Bromacetyl mit 8 Grm. Brom in einer zugschmolzenen Glasröhre im Wasserbad, so tritt fast augenblicklich Entfärbung ein; aber oft auch, gerade wegen der Schnelligkeit mit welcher die Reaction vor sich geht, explodiren die Röhren. Um sich vor dieser Gefahr zu schützen, muß man die Temperatur während einiger Zeit zwischen 50 und 60° erhalten, und die Röhre ein- oder zweimal öffnen, um das Bromwasserstoffgas ausströmen zu lassen. Unter diesen Umständen ist die Reaction nach einigen Stunden beendet.

Wenn der Inhalt der Röhren vollständig entfärbt ist, gießt man ihn in eine Retorte und destillirt; es entwickelt sich etwas gelöst gebliebene Bromwasserstoffsäure und die Temperatur steigt rasch auf 151°; der größte Theil der Flüssigkeit geht zwischen 151 und 153° über. Dieser Theil ergab die Zusammensetzung des einfach-gebromten Bromacetyls, $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$

Gefunden : 12,1 pC. C; 1,2 pC. H; 79,0 pC. Br;

Berechnet : 11,9 pC. C; 1,0 pC. H; 79,2 pC. Br.

Das in dieser Art dargestellte einfach-gebromte Bromacetyl ist eine Flüssigkeit, die man durch Schütteln mit Quecksilber farblos erhalten kann, welche sich aber bei der Destillation dann wieder gelblich färbt. Sein Geruch erinnert

an den des Bromacetyls. Es raucht an feuchter Luft. In Wasser gegossen sinkt es in demselben unter und verbleibt darin einige Zeit ohne sich aufzulösen, selbst wenn man erwärmt; wenn mit der Zeit die Auflösung vor sich gegangen ist, findet man in der Flüssigkeit Bromwasserstoffsäure und Monobromessigsäure. Man kann sich die letztere leicht in der Art in schönen Krystallen verschaffen, daß man eine gewisse Menge einfach-gebromtes Bromacetyl an der Luft stehen läßt; nach etwa 24 Stunden kann man den flüssigen Theil abgießen und erhält so Krystalle, welche zwischen Fliesspapier getrocknet bei der Analyse die Zusammensetzung $C_4H_3BrO_4$ ergaben :

Gefunden : 16,9 pC. C ; 2,1 pC. H ; 57,7 pC. Br ;

Berechnet : 17,27 pC. C ; 2,15 pC. H ; 57,55 pC. Br.

Das einfach-gebromte Bromacetyl wirkt auf Alkohol lebhaft ein; Bromwasserstoffsäure entwickelt sich, und die Flüssigkeit läßt bei Behandlung mit schwach alkalischem Wasser ein Oel von höchst heftig reizendem Geruch sich abscheiden. Diese Verbindung siedet nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mittelst geschmolzenen Chlorcalciums bei 159° . Die Analyse ergab für sie die Zusammensetzung des monobromessigsauren Aethyls. Die Reaction geht vor sich gemäß der Gleichung :



Zweifach-gebromtes Bromacetyl, $C_4HBr_2O_2$, Br. — Diese Verbindung ist isomer mit dem Bromal; sie siedet bei 194° . Man erhält sie in der Art, daß man 1 Aeq. einfach-gebromtes Bromacetyl mit 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt; die Einwirkung geht langsam vor sich und ist erst nach mehreren Tagen vollendet. Unterwirft man dann den Inhalt der Röhren der Destillation, so steigt die Temperatur rasch auf 194° und fast Alles geht bei dieser

Temperatur über. Die so erhaltene Flüssigkeit ergab bei der Analyse eine der Formel $C_4HBr_3O_2$ entsprechende Zusammensetzung :

Gefunden : 8,2 pC. C ; 0,4 pC. H ; 85,2 pC. Br ;

Berechnet : 8,5 pC. C ; 0,3 pC. H ; 85,4 pC. Br.

Das zweifach-gebromte Bromacetyl ist farblos ; es raucht an der Luft ; in Wasser gegossen sinkt es darin unter und löst es sich selbst bei der Siedetemperatur nur langsam. Durch Kali wird es lebhaft angegriffen. Der Luft ausgesetzt giebt es keine Krystalle. — Behandelt man es mit Alkohol, so geht eine äußerst heftige Reaction vor sich ; Bromwasserstoffsäure entwickelt sich und aus der Flüssigkeit kann man dann mittelst kohlensauren Natrons eine schwere, aromatisch und schwach reizend riechende Flüssigkeit abscheiden. Letztere siedet nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mittelst Chlorcalcium bei 194° . Nach der Analyse hat sie die Zusammensetzung des dibromessigsäuren Aethyls.

Dreifach-gebromtes Bromacetyl, $C_4Br_3O_2$, Br. — Erhitzt man das zweifach-gebromte Bromacetyl mit überschüssigem Brom in zugeschmolzenen Röhren gegen 200° , bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entwickelt wird, so erhält man dreifach-gebromtes Bromacetyl, das man in der Art reinigt, daß man es destillirt und das zwischen 220 und 225° Uebergehende besonders aufammelt. Diese Verbindung ist eine gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit ; durch Wasser wird sie nur schwierig angegriffen ; mit der Zeit giebt sie indessen Bromwasserstoffsäure und schöne farblose Krystalle, die Nichts Anderes als Tribromessigsäure sind. Auf Alkohol wirkt sie lebhaft unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und tribromessigsäurem Aethyl ein ; letztere Verbindung siedet gegen 225° und besitzt einen sehr angenehmen Geruch.

Tribromessigsäure, $C_4Br_3HO_4$. — Die durch Einwirkung des Wassers auf dreifach-gebromtes Bromacetyl oder durch

Aussetzen der letzteren Verbindung an die Luft erhaltenen Krystalle schmelzen bei 135° und siedend bei 250° . Die Analyse ergab eine der eben gegebenen Formel entsprechende Zusammensetzung :

Gefunden : 8,9 pC. C ; 0,5 pC. H ; 81,0 pC. Br ;

Berechnet : 8,1 pC. C ; 0,3 pC. H ; 80,8 pC. Br.

Die Tribromessigsäure verhält sich gegen Kali ganz ähnlich wie die Trichloressigsäure. Letztere giebt bei Einwirkung von Alkalien ameisensaures Salz und Chloroform; die Tribromessigsäure giebt ameisensaures Salz und Bromoform.

Bei Versuchen mit diesen Substanzen muß man sorgfältig vermeiden, sie mit den Fingern zu berühren; sie verursachen alle schmerzhaften Brandwunden, in Folge ihrer Umwandlung an der Luft zu starken Säuren.

Ich habe diese Untersuchungen in Cahours' Laboratorium ausgeführt.

Chemische Untersuchung der beim Lösen des Roheisens entstehenden Producte;

von Dr. H. Hahn.

Ungeachtet vieler Untersuchungen über die verschiedenen Eisensorten ist weder die chemische Constitution derselben bekannt, noch sind die beim Lösen in irgend welchen Agentien, zum Zweck der Untersuchung, entstehenden Producte genügend erforscht. Abgesehen von den das Eisen begleitenden Metallen, welche allerdings nicht ohne Einfluß sind, hängen die Eigenschaften desselben von der Menge des C, Si, S, P und